

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-220403

(43) 公開日 平成5年(1993)8月31日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

戸内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 29/34

A 7038-4G

B 0 1 D 53/36

1 0 2 B 9042-4D

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-130938

(22) 出願日 平成4年(1992)5月22日

(31) 優先権主張番号 特願平3-331790

(32) 優先日 平3(1991)12月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 鈴木 宏昌

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 耐久処理後のNO<sub>x</sub>浄化活性に優れた、酸素過剰雰囲気中の排気ガスの浄化に有効な排気ガス浄化用触媒を提供する。

【構成】 ゼオライトβに、銅、コバルト、ニッケル、鉄及び白金の中から選ばれた少なくとも1種の金属を担持せしめるか、又はゼオライトβに、銅とアルカリ土類金属及び/又は希土類金属を担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ゼオライトβに、銅、コバルト、ニッケル、鉄及び白金の中から選ばれた少なくとも一種の金属を担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】ゼオライトβに、銅と、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属とを共存担持せしめてなる請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等の内燃機関などから排出される排気ガス中の窒素酸化物（NOx）を浄化する排気ガス浄化用触媒に関し、更に詳しくは、希薄燃焼エンジンからの排気ガスのような酸素過剰雰囲気下の排気ガス中（所謂リーン排気ガス中）のNOxを効率良く窒素（N<sub>2</sub>）と酸素（O<sub>2</sub>）とに分解して浄化することのできる排気ガス浄化用触媒に関する。なお、本発明において「酸素過剰雰囲気」とは排気ガス中に含まれる一酸化炭素、水素及び炭化水素等の還元性物質を完全に酸化させるのに必要な酸素量よりも過剰な量の酸素が含まれている雰囲気という。

【0002】

【従来の技術】内燃機関から排出される排気ガス中の有害物質である窒素酸化物（NOx）、一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）は、例えば白金、ロジウム、パラジウム等を担体上に担持させた三元触媒により除去することが知られている。しかしながら、ディーゼルエンジン排気ガスについては、排気ガス中に酸素が多く含まれているために、上記三元触媒は窒素酸化物の浄化用には有効ではなかった。

【0003】また近年のガソリンエンジンにおいては、低燃費化や排出炭酸ガスの低減の目的で希薄燃焼させることが必要となってきている。しかしながら、この希薄燃焼ガソリンエンジンの排気ガスは、酸素過剰雰囲気であるため、上記した従来の三元触媒は有効ではなかった。

【0004】かかる状況下自動車等の排気ガス浄化用触媒として、一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）の酸化と、窒素酸化物（NOx）の還元を同時に行なう触媒が種々提案されている。このような触媒として、例えばNOxの接触分解用触媒としてゼオライトに銅をイオン交換した銅担持ゼオライト触媒（Cu/ZSM-5）（例えば特開昭60-125250号公報参照）が知られている。

【0005】また、米国特許第3308069号（1967）（Mobil Oil）にはゼオライトβの製造法が示されているが、ゼオライトβを用いたNOx浄化触媒に関する記載は全く認められない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来知られている銅イオン交換ゼオライト（ZSM-5）触媒は、

その触媒耐久性に問題があるため、実用化されていなかった。即ち、銅/ゼオライト（ZSM-5）触媒は、初期NOx浄化率は高いが、例えば600℃程度の高温で耐久処理した後のNOx浄化率が低いという問題があった。従って、本発明は、耐熱性が高く、耐久処理後においてもNOx浄化率の高い排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、ゼオライトβに、銅、コバルト、ニッケル、鉄及び白金の中から選ばれた少なくとも一種の金属を担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒が提供される。

【0008】本発明に従えば、また、ゼオライトβに、銅と、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属とを共存担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒が提供される。

【0009】本発明者らは、従来公知のゼオライト（ZSM-5）担持の排気ガス浄化用触媒の耐久性の問題を解決すべく種々検討を進めていたところ、銅、コバルト、ニッケル、鉄及び/又は白金の金属を従来のゼオライト（ZSM-5）とは異なるゼオライトβに担持させることにより耐熱性の高い排気ガス浄化用触媒を得ることに成功した。

【0010】本発明者らは更に検討をすすめた結果、ゼオライトβに、銅と、アルカリ土類金属及び/又は希土類金属とを共存担持させることにより触媒の浄化性能及び耐久性能が一層高くすることができることを見出した。

【0011】ゼオライトβ自体は公知であり、例えば前記した米国特許第3308069号明細書にその製造方法が記載されており、本発明ではかかる方法によって製造したゼオライトβを担体として用いることができる。

【0012】ゼオライトβの製造法について、更に説明すると、前記した米国特許に記載されるように、シリカ源として例えばシリカゾル、アルミナ源として例えばアルミン酸ナトリウム、結晶化型剤として例えばTEA（テトラエチルアンモニウムヒドロキッド）を用いて、水熱合成によりゼオライトβを合成することができる。水熱合成は例えば混合ゲル体をテフロンライニングのステンレス製オートクレーブにて自然圧力下（～20kg/cm<sup>2</sup>）150℃にて2～10日間保持し、目的のゼオライトβ結晶体を得ることができる。得られた結晶体は水洗・乾燥し、550℃に加熱して残留有機分を取り除いて触媒用担体とすることができる。この時のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は10～100が好ましく、30～40が更に好ましい。

【0013】本発明の第一の態様では上記触媒担体に常法に従って、イオン交換法や含浸法等により、Cu、Co、Ni、Fe、Pt及びPdの中から選ばれた少なくとも一種の金属を担持する。イオン交換は前記金属の適当な水溶性塩（例えば酢酸塩、硝酸塩など）の水溶液に

3

浸漬して行なうことができる。前記金属の担持量には特に限定はないが、好ましくはゼオライトβ中のAlと金属の原子比で1:0.5~1:2である。

【0014】本発明の第二の態様では、前述のゼオライトβ担体に、常法に従って、イオン交換法又は含浸法により、Cuを担持せしめる。Cuの担持量には特に限定はないが、好ましくはゼオライトβ中のAlに対し50~80モル%が良い。50モル%未満の担持量では所望の触媒効果が得られにくくなり、逆に80モル%を超えると、Cuが移動凝集し易くなり、また希土類及びアルカリ土類元素も担持しにくくなる傾向にある。

【0015】本発明の第二の態様で用いる希土類元素としてはLa、Ce、Nd、Y、Pr、Smが望ましく、またアルカリ土類元素としては中でもMg、Ca、Sr、Baが望ましい。本発明の触媒はCuに加え上記元素を一種類以上担持してなる。希土類及び/又はアルカリ土類元素の担持量には特に限定はないが、好ましくはゼオライトβ中のAlに対する比にして20~50モル%であり、Cuを含ませた担持量はゼオライトβ中のAlに対して、好ましくは80~120モル%で、100モル%であるのが最も好ましい。

【0016】本発明の第二の態様において、ゼオライトβにCuをイオン交換で担持する場合は、アンモニア等を添加して、塩基性とした水溶液中で行う方が交換性が良くて好ましい。また、そのときのpHは10~12の範囲にするのが最も好ましい。

【0017】希土類金属及びアルカリ土類金属の担持法としては一般的方法に従って、例えば醇酸、硝酸塩等を用い、担持順序としてはCuイオン交換後に行うのがよく、Cuイオンの再溶出を抑える目的でアンモニア等の添加によりpHを10~12の範囲にして担持させるのが好ましい。

【0018】本発明に係る触媒は、粉状体、ペレット状体、ハニカム状体など形状、構造を問わず任意の形態で用いることができる。

【0019】本発明に係る排気ガス浄化用触媒は、NO<sub>x</sub>、CO及びHCを含む排気ガス、特に酸素過剰排気ガス（即ち、自動車等の内燃機関から排出される空燃比の大きい状態（いわゆるリーン領域）での排気ガス）と通常の方法で接触させることにより排気ガスを浄化することができる。

【0020】本発明に係る触媒を用いる浄化方法において、排気ガスを触媒層に導入する空間速度（SV）には特に制限はない。また、触媒層の温度は300~500℃であるのが好ましい。

【0021】

【作用】本発明の第一の態様によれば、従来のゼオライト（ZSM-5）より耐熱性の高いゼオライトβを担体として用いるため、炭化水素と窒素酸化物とを含有する酸化性排気ガス中の窒素酸化物を効果的に除去することがで

4

き、しかも従来公知のCu/ZSM-5触媒を上回る耐久性を持つ触媒を得ることができる。

【0022】本発明の第二の態様ではゼオライトβに銅と希土類及び/又はアルカリ土類金属とを担持するので、CuはNOを選択的に吸着する能力を持ち、他のものに比し、NO吸着能に優れており、一方希土類及びアルカリ土類元素自体もNO及びNO<sub>2</sub>を吸着し、触媒活性能を有しているため、Cuと希土類及び/又はアルカリ土類元素とをゼオライトβへ担持することによって優れた性能を発揮するのである。特に、Cuイオンは600~800℃という温度において金属Cuに還元されやすくゼオライト上を移動凝集し、耐久性が低下しやすい傾向にあったが、本発明によればこのCuの移動凝集を希土類及び/又はアルカリ土類元素がCuイオン間に介在させることにより抑制する効果をも有し、耐久性の向上を図ることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を具体的に説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0024】実施例1及び比較例1

ゼオライトβの製法

アルミン酸ナトリウム17.4g、シリカゾル（日産化学（株）製スノーテックスN SiO<sub>2</sub>、40重量%）581.0g、TEAOH（テトラエチルアンモニウムヒドロキシド Aldrich製、40重量%）210.7g及び水48.0gからなる混合ゲル体を調製し、この混合ゲル体をテフロンライニングステンレス製オートクレーブに仕込み、150℃で6日間保持し、水熱合成を行った。得られた結晶体を水洗・乾燥し、550℃にて残留有機分を除去し、目的のゼオライトβを得た。この時のSi/Al比は20であった。

【0025】得られたゼオライトβを触媒種としての酢酸銅水溶液（アンモニア添加により、pH=11とする）に浸漬させ、銅イオン交換を行った。イオン交換率は107%であった。イオン交換後、粉末を乾燥（100℃）し、500℃で焼成し、Cu/ゼオライトβ触媒（実施例1）を得た。比較触媒として銅イオン交換（イオン交換法は上記と同様）により、Cu/ZSM-5（比較例1）を得た。イオン交換率は109%であった。

【0026】上で調製した実施例1の触媒と比較例1の触媒を、自動車の排気ガスを模擬した以下の組成並びに条件のガスに接触させて浄化性能を比較した。

【0027】モデルガスのガス組成（容積%）：CO：0.1%、H<sub>2</sub>：0.03%、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>：0.08%、O<sub>2</sub>：4.3%、N<sub>2</sub>：0.1%、CO<sub>2</sub>：11.9%、H<sub>2</sub>O：2.3%及びN<sub>2</sub>；残量SV=42万hr<sup>-1</sup>

【0028】触媒層の温度を350℃、400℃及び450℃として求めたHC、CO及びNO<sub>x</sub>の浄化率（初期浄化率）を表1に示す。次に各触媒を水10容積%を含む空気

流通下に 600℃で20時間の耐久処理を施し、この触媒について上と同様にして浄化性能を評価した。得られた浄化率（耐久後浄化率）を表2に示す。

\* [0029]

[表1]

表1 初期浄化率 (%)

	350℃			400℃			450℃		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例触媒	56	60	22	90	92	41	99	98	45
比較例触媒	45	50	16	99	98	53	100	100	52

[0030]

※ ※ [表2]

表2 600℃で20時間耐久後の浄化率 (%)

	350℃			400℃			450℃		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例触媒	44	48	13	72	65	25	88	90	33
比較例触媒	24	30	4	71	78	15	86	88	27

## 【0031】実施例2及び比較例2

本発明に係る触媒を調製し、これらの触媒について酸素過剰のリーン状態のモデルガスを用いてNOに対する浄化性能評価を行った。また、比較触媒に付いても同様の評価を行った。本発明に係る触媒担体であるゼオライトβは実施例1と同じようにして調製した。このゼオライトβに対し、酢酸銅水溶液（アンモニアを添加しpH=11に調整）にてイオン交換を一昼夜攪拌下で行い、ろ過し、洗浄し、110℃で乾燥した。ここまででできた触媒を比較触媒C-1とする。その後Cuを担持した上記触媒をLa、Ce、Y、Mg、Ca、Sr又はBaの酢酸

30

塩からなる水溶液に浸漬し（アンモニアを添加しpH=11に調整）、希土類又はアルカリ土類元素を担持し、ろ過し、洗浄し、110℃で乾燥し、その後、500℃で3時間空気中にて焼成して目的の実施例触媒2-1～2-8を得た。なお比較触媒C-2はゼオライトβに代えて従来のゼオライトZSM-5にCuを同様にしてイオン交換した比較例である。実施例2及び比較例2の触媒組成及び担持量（ゼオライト中のAlに対するモル比%）を表3に示す。

[0032]

表3

触媒No. 触媒組成と担持量（ゼオライト中のAlに対するモル比/%）

2-1	Cu (50) + La (30)
2-2	Cu (50) + Ce (30)
2-3	Cu (50) + Y (30)
2-4	Cu (50) + Ca (30)
2-5	Cu (50) + Mg (30)
2-6	Cu (50) + Sr (30)
2-7	Cu (50) + Ba (30)

7				8
2-8	Cu (50)	+	Mg (30)	+ La (20)
C-1	Cu (50)		(ゼオライトB)	
C-2	Cu (50)		(ZSM-5)	

【0033】上で調製したペレット状の実施例2（2-1～2-8）及び比較例2（C-1及びC-2）を自動車の排気ガスを模擬した以下の組成並びに条件のガスに接触させて、浄化性能を評価した。

【0034】モデルガスのガス組成（容積%）：CO：0.1%、H<sub>2</sub>：0.03%、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>：0.08%、O<sub>2</sub>：4.3%、NO：0.1%、CO<sub>2</sub>：11.9%、H<sub>2</sub>O：10%（耐久処理）、3%\*

\*（活性評価）及びV<sub>0</sub>：残量

空間速度（SV）=42万hr<sup>-1</sup>

触媒活性評価：上記モデルガス中で700℃×5時間保持し、耐久処理し、その後前記モデルガス中で400℃においてNO<sub>x</sub>浄化率を測定した。結果を表4に示す。

【0035】

表4

触媒No.	NO <sub>x</sub> 浄化率（%）
2-1	46
2-2	44
2-3	42
2-4	48
2-5	50
2-6	45
2-7	41
2-8	51
C-1	30
C-2	12

【注】初期活性は耐久処理後の活性と実質的に変化がなかった。

【0036】

【発明の効果】本発明の第一の態様に従えば、例えば表1及び表2の結果から明らかなように、初期活性は比較例触媒より特に400℃及び450℃において若干劣るもの

の、耐久処理後においては比較例触媒を上回る性能を有している。本発明の第二の態様に従えば、表4の結果から明らかなように比較例触媒に比して著しく耐久性に優れており、その値は実施例1のものより優れている。

**JP Patent Application Publication No.5-220403**

<b>Publication Date:</b>	<b>August 31, 1993</b>
<b>Application Number:</b>	<b>No.4-130936</b>
<b>Filing Date:</b>	<b>May 22,1992</b>
<b>Priority Data:</b>	<b>No.3-331790</b>
<b>Priority Date:</b>	<b>December 16, 1991</b>
<b>Priority Country:</b>	<b>Japan</b>
<b>Applicant:</b>	<b>Toyota Jidosha KK Toyota 1,Toyota-city,Aichi</b>
<b>Inventors:</b>	<b>Hiromasa Suzuki c/o Toyota Jidosha KK Toyota 1,Toyota-city,Aichi</b>
<b>Agent:</b>	<b>Rou Aoki and three others.</b>
<b>International Classification:</b>	<b>B01J 29/34, B01D 53/36</b>
<b>Number of Claims:</b>	<b>2</b>
<b>Total:</b>	<b>5 pages</b>

**[TITLE OF THE INVENTION]**

**Exhaust Gas-cleaning Catalyst**

**[ABSTRACT]**

**[Object]** The object of this invention is to provide an exhaust gas-cleaning catalyst which provides superior NO<sub>x</sub> removal activity after treatment for higher durability, and which is effective in cleaning oxygen-rich exhaust gases.

**[Constituent Feature]** The exhaust gas-cleaning catalyst comprises zeolite  $\beta$  carrying at least one metal selected from copper, cobalt, nickel, iron and platinum, or comprises zeolite  $\beta$  carrying copper and an alkaline earth metal and/or a rare earth metal.

**[WHAT IS CLAIMED IS]**

1. An exhaust gas-cleaning catalyst comprising zeolite  $\beta$  which carries at least one metal selected from copper, cobalt, nickel, iron and platinum.
2. An exhaust gas-cleaning catalyst according to claim 1 wherein the zeolite  $\beta$  carries copper and at least one metal selected from alkaline earth metals and rare earth metals.

**[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]**

**[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to an exhaust gas-cleaning catalyst to remove nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) from exhaust gases of internal combustion engines of, for example, automobiles. More particularly, the invention relates to an exhaust gas-cleaning catalyst capable of removing NO<sub>x</sub> from oxygen-rich exhaust gases (so-called lean exhaust gases) emitted from lean-combustion engines by effectively decomposing it into nitrogen (N<sub>2</sub>) and oxygen (O<sub>2</sub>). In the present invention, "oxygen-rich exhaust gases" refers to exhaust gases that contain oxygen in larger quantity than necessary to completely oxidize the reducing substances in the exhaust gases, such as carbon monoxide, hydrogen and hydrocarbons.

[0002]

[Prior Art] Conventionally, it is known that noxious substances, such as nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (HC), in the exhaust gases of internal combustion engines can be removed using a three-way catalyst which carries platinum, rhodium, palladium or the like metal on the support. For the exhaust gas of diesel engines, however, the above three-way catalyst is not effective in NO<sub>x</sub> removal, due to the high oxygen content in the exhaust gas.

[0003] Recently, gasoline engines have been required to provide lean combustion to achieve low fuel consumption and decrease CO<sub>2</sub> emissions. However, since the exhaust gas of a lean-combustion gasoline engine is oxygen-rich, the above-mentioned conventional three-way catalyst is not effective.

[0004] In this situation, researchers have proposed various automobile exhaust gas-cleaning catalysts, which oxidize CO and HC and reduce NO<sub>x</sub> simultaneously. Among these catalytically NO<sub>x</sub> cracking catalysts is Cu-supporting zeolite catalyst (Cu/ZSM-5), in which zeolite is ionically exchanged with copper (as is disclosed in Japanese Patent Provisional Publication No. 125250/1985).

[0005] The U.S. Patent No. 3308069 (1967) owned by Mobil Oil discloses a process for manufacturing zeolite β, but does not disclose NO<sub>x</sub> reduction catalyst using zeolite β.

[0006]

[Problem to Be Solved by the Invention] The conventionally known Cu-exchanged zeolite (ZSM-5) has not been put to practical use due to its poor durability. Specifically, despite the high initial NO<sub>x</sub> reduction efficiency, the Cu-exchanged zeolite (ZSM-5) catalyst provides a low NO<sub>x</sub> reduction efficiency after high temperature treatment at about 600°C to improve durability. Accordingly, the object of the present invention is to provide an exhaust gas-cleaning catalyst which provides high heat resistance and therefore a high NO<sub>x</sub> reduction efficiency, even after treatment for improved durability.

[0007]



[Means of Solving the Problem] To achieve the above object, an exhaust gas-cleaning catalyst according to the present invention comprises zeolite  $\beta$  carrying at least one metal selected from copper, cobalt, nickel, iron and platinum.

[0008] An exhaust gas-cleaning catalyst according to this invention may also comprise zeolite  $\beta$  carrying copper and at least one metal selected from alkaline earth metals and rare earth metals.

[0009] The inventor conducted various researches to solve the durability problem of the conventional exhaust gas-cleaning catalyst with ZSM-5 zeolite as a support, and successfully obtained a heat-resistant exhaust gas-cleaning catalyst which carries copper, cobalt, nickel, iron and/or platinum on zeolite  $\beta$ , which differs from the conventional ZSM-5 zeolite.

[0010] The inventor continued investigation, and found that the NO<sub>x</sub> reduction performance and durability of the catalyst are further improved by allowing zeolite  $\beta$  to carry an alkaline earth metal and/or a rare earth metal together with copper.

[0011] Zeolite  $\beta$  itself is a well-known substance whose manufacturing process is disclosed in various publications, including the text of specification of the U.S. Patent No. 3308069. The catalyst of the present invention uses zeolite  $\beta$  manufactured by this process as a support.

[0012] Specifically, zeolite  $\beta$  for the present invention can be manufactured, as is disclosed in the U.S. Patent No. 3308069, through hydrothermal synthesis using silica sol as a silica source, sodium aluminate as an alumina source, and TEA (tetraethylammonium hydroxide) as a crystallizer. More specifically, gel mixture is retained in a teflon-lined stainless steel autoclave at 150°C under natural pressure (up to 20 kg/cm<sup>2</sup>) for a period from 2 to 10 days. Desired zeolite  $\beta$  crystal is obtained by this hydrothermal synthesis. The crystal thus obtained is washed with water, dried, and heated to 550°C to remove residual organic substances before it is used as a catalyst support. The molar ratio of SiO<sub>2</sub> to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of this the zeolite  $\beta$  crystal is preferably between 10 and 100, and more preferably between 30 and 40.

[0013] The exhaust gas-cleaning catalyst according to a first embodiment of the present invention is obtained by making the above-mentioned zeolite  $\beta$  carry at least one metal selected from the group consisting of Cu, Co, Ni, Fe, Pt and Pd, by ion exchange, impregnation or other ordinary process. The ion exchange is attained by soaking the zeolite  $\beta$  in an aqueous solution of appropriate water-soluble salt (such as acetate and nitrate) of one of the above-mentioned metals. The amount of metal supported on the zeolite  $\beta$  is preferably, but not limited to, 1 : 0.5 to 1 : 2 in terms of the atomic ratio of Al in zeolite  $\beta$  to the supported metal.

[0014] The exhaust gas-cleaning catalyst according to a second embodiment of the invention is obtained by making the above-mentioned zeolite  $\beta$  carry Cu by ion exchange, impregnation or other ordinary process. The amount of Cu supported on the zeolite  $\beta$  is preferably, but not limited to, 50 to 80 mol% of Al in zeolite  $\beta$ . If the amount of supported Cu is less than 50 mol%, the resultant catalyst will not provide the desired catalytic activity. If the amount of supported Cu is greater than 80 mol%, on the other hand, Cu will tend to move and coagulate, hampering the zeolite  $\beta$  in carrying a rare earth metal and/or an alkaline earth metal.

[0015] The rare earth metal to be used in the second embodiment of the invention is preferably La, Ce, Nd, Y, Pr or Sm, and the alkaline earth metal is preferably Mg, Ca, Sr or Ba. The catalyst according to this invention carries Cu and at least one metal selected from the above-mentioned rare earth metals and alkaline earth metals, on the support. The amount of rare earth metal and/or alkaline earth metal supported is preferably, but not limited to, 20 to 50 mol% of Al in zeolite  $\beta$ . The total amount of rare earth metal and/or alkaline earth metal and Cu supported is preferably 80 to 120 mol%, and more preferably 100 mol%, of Al in zeolite  $\beta$ .

[0016] In the second embodiment of the present invention, if zeolite  $\beta$  is made to carry Cu by ion exchange, it is preferable to use basic aqueous solution of Cu to which ammonia etc. has been added to increase the ion exchange capacity. The pH value of the basic aqueous solution is preferably between 10 and 12.

[0017] The rare earth metal and/or alkaline earth metal are made to be

supported on the zeolite  $\beta$  by an ordinary method; that is, using an aqueous solution of, for example, acetate or nitrate of these metals. The zeolite  $\beta$  is soaked in this aqueous solution after being ionically exchanged with Cu. Preferably, ammonia is added to this aqueous solution to adjust the pH value in the range between 10 and 12 so as to prevent the elution of Cu ions.

[0018] The catalyst according to the present invention may have any desired form such as powder, pellets and honeycomb.

[0019] The exhaust gas-cleaning catalyst according to the present invention is capable of purifying exhaust gas containing NO<sub>x</sub>, CO and HC, particularly oxygen-rich exhaust gas (in other words, lean exhaust gas with a large air/gas ratio from internal combustion engines of, for example, automobiles) by causing the catalyst to contact the exhaust gas via an ordinary method.

[0020] In purifying exhaust gas using the catalyst of the present invention, the space velocity (SV) at which the exhaust gas is introduced into the catalyst layer is not limited. The catalyst layer temperature is preferably in the range from 300 to 500°C.

[0021]

[Action] As a suggest, the catalyst according to the first embodiment of the present invention uses zeolite  $\beta$  with higher heat resistance than that of the conventional zeolite (ZSM-5). Accordingly, it effectively removes NO<sub>x</sub> from oxidative exhaust gases that contain HC and NO<sub>x</sub>. Furthermore, it has a higher durability than the conventional Cu/ZSM-5 catalyst.

[0022] The catalyst according to the second embodiment of the invention carries Cu and a rare earth metal and/or an alkaline earth metal on the zeolite  $\beta$  support. Cu has a higher selective adsorption ability for NO than do other elements. Rare earth elements and alkaline earth elements also provide catalytic activity to adsorb NO and NO<sub>2</sub>. Due to these properties of Cu and the rare earth metal and/or alkaline earth metal supported on the zeolite  $\beta$ , the catalyst of the present invention shows superior NO<sub>x</sub> removal efficiency. At a temperature between 600 and 800°C, Cu ions are easily reduced to copper metal which tends to move and

coagulate on the zeolite support, deteriorating the durability of the catalyst. In the second embodiment of the invention, the rare earth metal and/or alkaline earth metal intervening in Cu ions prevent the copper metal from moving and coagulating on the zeolite support, thus improving the catalyst durability.

[0023]

[Examples] The present invention will be described further in detail with reference to the following examples, which are not intended to limit the present invention.

[0024] Example 1 and Comparative Example 1 Process for manufacturing zeolite  $\beta$ . Gel mixture was prepared from 17.4 g of sodium aluminate, 581.0 g of silica sol (SNOWTEX N  $\text{SiO}_2$  manufactured by Nissan Chemical Industries Co., 40 wt%), 210.7 g of TEAOH (tetraethylammonium hydroxide manufactured by Aldrich, 40 wt%), and 48.0 g of water. This gel mixture was retained for six days in a teflon-lined stainless steel autoclave at 150°C for hydrothermal synthesis of crystal. The resultant crystal was washed with water, dried and heated to 550°C, for removal of residual organic substances, to obtain zeolite  $\beta$ . The Si/Al ratio of the zeolite  $\beta$  thus obtained was 20.

[0025] This zeolite  $\beta$  was ionically exchanged with Cu by soaking it in aqueous solution of copper acetate (with the pH value adjusted to 11 by ammonia) which serves as a catalyst seed. The ion exchange capacity was 107%. The Cu-exchanged powder was dried at 100°C, and baked at 500°C to obtain Cu/zeolite  $\beta$  catalyst (Example 1). For comparison, Cu/ZSM-5 catalyst (Comparative Example 1) was also produced through ion exchange with copper (by the same method as for Example 1). The ion exchange capacity of the comparative catalyst was 109%.

[0026] The conversion efficiency of the Example 1 catalyst was compared with that of the Comparative Example 1 catalyst by causing them to contact a model gas simulating automobile exhaust gas. The composition and condition of the model gas were as follows:

[0027] Composition of model gas (vol%): 0.1% CO, 0.03%  $\text{H}_2$ , 0.08%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 4.3%

O<sub>2</sub>, 0.1% NO, 11.9% CO<sub>2</sub>, 2.3% H<sub>2</sub>O, and remaining percentage of N<sub>2</sub> Space velocity (SV): 420,000 hr<sup>-1</sup>.

[0028] The initial catalytic conversion efficiencies for HC, CO and NO<sub>x</sub>, were evaluated under catalyst layer temperature at 350°C, 400°C and 450°C. Table 1 shows the result of evaluation. The catalyst was treated for 20 hours at 600°C to improve the durability in the flowing air containing 10 vol% of water. The catalytic conversion efficiencies (after treatment for durability) for HC, CO and NO<sub>x</sub> were then evaluated under the same conditions as for the initial conversion efficiencies. Table 2 shows the result.

[0029] [Table 1]

[0030] [Table 2]

[0031] Example 2 and Comparative Example 2 Catalysts according to the present invention were prepared and caused to contact a model gas simulating oxygen-rich lean exhaust gas, to evaluate the catalytic conversion efficiency for NO<sub>x</sub>. The catalytic conversion efficiency of comparative catalysts was evaluated by the same method. The zeolite β, as a support of the catalyst of the present invention, was prepared in the same procedure as for Example 1. This zeolite β was ionically exchanged with Cu by soaking in aqueous solution of copper acetate (with the pH value adjusted to 11 by ammonia) for 24 hours under an agitating condition, then filtered, washed, and dried at 110°C. The catalyst thus obtained was used as Comparative Catalyst C-1. This Cu-supporting catalyst was then soaked in aqueous solution of acetate (with the pH value adjusted to 11 by ammonia) of La, Ce, Y, Mg, Ca, Sr or Ba to allow a rare earth metal and/or an alkaline earth metal to be supported on the zeolite β. The resultant catalyst was filtered, washed, dried at 110°C, and baked for 3 hours in air at 500°C, to obtain catalysts Nos. 2-1 through 2-8 (Example 2). Comparative Catalyst C-2 was obtained by subjecting the conventional ZSM-5 zeolite, in place of zeolite β, to ion exchange with copper. Table 3 shows the compositions and amounts of supported metals (molar ratio by percentage to Al in zeolite) of the catalysts of Example 2 and Comparative Example 2.

[0032] [Table 3]

[0033] The pellet catalysts of Example 2 (Nos. 2-1 through 2-8) and of Comparative Example 2 (Nos. C-1 and C-2) were caused to contact with model gas simulating automobile exhaust gas, to evaluate the catalytic conversion efficiencies. The composition and condition of the model gas were as follows:

[0034] Composition of model gas (vol%): 0.1% CO, 0.03% H<sub>2</sub>, 0.08% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 4.3% O<sub>2</sub>, 0.1% NO, 11.9% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O (for treatment to improve durability) or 3% H<sub>2</sub>O (for activity evaluation), and remaining percentage of N<sub>2</sub>.

Space velocity (SV): 420,000 hr<sup>-1</sup>.

Evaluation of catalytic activity:

Each catalyst was retained for 5 hours in the above model gas at 700°C for treatment to improve durability, and then measured for NO<sub>x</sub> conversion efficiency in the above model gas at 400°C. Table 4 shows the result of measurement.

[0035] [Table 4]

(Note) The initial catalytic activity was virtually the same as that measured after treatment to improve durability.

[0036]

[Effect of the Invention] As is obvious from Tables 1 and 2, although the catalyst according to the first embodiment of the invention provides somewhat lower initial catalytic activity than the comparative catalyst, particularly at 400 and 450°C, the former shows higher catalytic activity than the latter, after treatment to improve durability. The catalyst according to the second embodiment of the invention is far superior in durability to the comparative catalyst, and provides higher catalytic activity than the catalyst of the first embodiment, as is clear from Table 4.

**Title: A catalyst for cleaning exhaust gas**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**